Über neue krystallisierte Polyamylosen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Alfred Wiener

aus Wien in Österreich

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Januar 1931

Tag der Promotion: 24. Februar 1931

154

Referenten: Prof. Dr. H. Pringsheim.
Prof. Dr. W. Schlenk.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Mit Genehmigung der hohen Fakultät gelangte ein Teil der Arbeit
in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft
am 15. Oktober 1930 zum Abdruck.

Von den aus der Stärke gewinnbaren Polyamylosen sind bisher die folgenden fünf Vertreter bekannt:

α-Reihe	β-Reihe
Diamylose $(C_6H_{10}O_5)_2$	Triamylose $(C_6H_{10}O_5)_3$
Tetraamylose $[(C_6H_{10}O_5)_2]_2$	β-Hexaamylose $[(C_6H_{10}O_5)_3]_2$
α-Hexaamylose $[(C_6H_{10}O_5)_2]_3$	

Die Mitglieder der α-Reihe sind in Wasser leicht löslich und geben mit Jod in metallglänzenden grünen Nadeln krystallisierende Additionsprodukte, die Vertreter der β-Reihe sind in Wasser schwer löslich und bilden in rotbraunen Prismen krystallisierende Jod-Additionsprodukte[1]).

Aus den bei der Stärkegärung durch den Bacillus Macerans direkt anfallenden Polyamylosen der α-Hexa- und α-Tetra- wie der β-Hexaamylose lassen sich die niedrigstmolekularen Vertreter der α- und der β-Reihe über ihre beim Acetylieren mit Chlorzink gewinnbaren Acetate darstellen. Neuerdings[2]) ließ sich dieser Abbau in der α-Reihe auch durch Erhitzen der Acetate im flüssigen Naphthalin bei 200° erreichen. Bei natürlichen komplexen Polysacchariden sind von Pringshein und seinen Mitarbeitern in neuerer Zeit analoge Abbaureaktionen unter milderen Bedingungen, zum Beispiel durch Kochen der in Chloroform gelösten Acetate in Gegenwart geringer Konzentrationen von Benzolsulfosäure beschrieben worden[3]).

Ich habe nun als Modell für die natürlichen hochmolekularen Polysaccharide wieder die Polyamylosen herangezogen und gezeigt, daß die Überführung von α-Tetraamylose-Acetat in Diamylose-Acetat durch eine solche Kochung gelingt.

Aus dem Acetat konnte die Diamylose krystallinisch abgeschieden und durch Drehung und Molekulargewichtsbestimmung identifiziert werden.

Wesentlich bedeutungsvoller sind die Versuche, die mich zur Gewinnung mehrerer neuer krystallisierter Polyamylosen geführt haben. Anschließend an die Beobachtung, daß sich geschmolzenes Acetamid als Lösungsmittel zur Kryoskopie für komplexe Polysaccharide wie Inulin und Glykogen eignet[4]), versuchte ich zuerst die Molekulargewichtsbestimmung der α-Tetraamylose in diesem Lösungsmittel. Wider Erwarten fand ich nun nicht die Molekulargröße dieser Polyamylose oder die der Diamylose, die durch Abbau aus ihr hätte hervorgehen können, sondern einen auf ein Hexose-Anhydrid gut stimmenden Wert. Infolge der Bedenken, welche ich bei den labilen Polyamylosen gegen die hohe Temperatur von über 80° in geschmolzenem Acetamid hatte, ging ich nun zur Kryokopie in Formamid über, in dem

[1]) H. Pringsheim, A. Langhans, B. **45**, 2533 [1912]; H. Pringsheim, F. Eißler, B. **46**, 2959 [1913]; H. Pringsheim, F. Eißler, B. **47**, 2565 [1914].

[2]) H. Pringsheim, P. Meyersohn, B. **60**, 1709 [1927].

[3]) H. Pringsheim, E. Kasten und E. Schapiro, B. **61**, 2019 [1928]; H. Pringsheim und J. Reilly, B. **61**, 2018 [1928]; H. Pringsheim und G. Will, B. **61**, 2011 [1928].

[4]) H. Pringsheim, J. Reilly und P. P. Donovan, B. **62**, 2378 [1929], **63**, 1093 [1930].

sich die Polyamylosen bei gewöhnlicher Temperatur gut auflösen lassen. Ich bestätigte hierbei mit der α-Tetraamylose den in Acetamid gefundenen Molekülumfang von 162.

Die Wiederholung dieser Versuche in Formamid führte jedoch zuerst zu viel höheren Werten, welche niemals unter dem doppelten Molekulargewicht lagen, häufig aber darüber hinausgingen. Ich stellte dann fest, daß diese Unstimmigkeit auf den Reinheitsgrad des Formamides zurückzuführen sei. Das von Schering-Kahlbaum bezogene Produkt zeigte ursprünglich schwach saure Reaktion, entsprechend einem durch Titration gegen Phenolphthalein gefundenen Gehalt von ca. 1% Ameisensäure und einen Schmelzpunkt von -5^0 bis -7^0. Ich mache diese Angaben so genau, weil das Verhalten der Polyamylosen in einem derartigen Formamid mich später noch beschäftigen wird. Reinstes Formamid soll einen Schmelzpunkt von $+2.7^0$ haben[5]). In Anlehnung an die Angaben der Literatur habe ich das Formamid, wie im Versuchsteil beschrieben, gereinigt und schließlich ein säurefreies Präparat mit einem Schmelzpunkt von $+1.8^0$ bis $+2^0$ erhalten, das für meine Zwecke ausreichte und in dem ich stets mit α-Tetraamylose den Molekülumfang eines Glukose-Anhydrides fand.

Als Erklärung hierfür standen zwei Möglichkeiten offen: entweder die Dispergierung der α-Tetraamylose über die Diamylose hinweg bis zur C_6-Stufe, oder eine chemische Umwandlung der Polyamylose. Um diese Frage zu entscheiden, fällt ich die Lösung der α-Tetraamylose mit Alkohol, wobei ich in einer Ausbeute von 80% einen gleich krystallisierten Körper gewann, der beim Umkrystallisieren aus heißem wäßrigen Alkohol in säulenförmigen Prismen anfiel, dessen Photographie ich in Fig. 1 abbilde. Die Substanz krystallisiert mit einem Mol. Wasser, hat nach dem Trocknen die elementare Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, gibt in Wasser bei der Kryoskopie das Molkulargewicht eines Glukose-Anhydrids und gibt mit Jod-Jodkalilösung die charakteristischen langen metallglänzenden grünen Nadeln (vergl. Fig. 2) der α-Amylosen, weshalb ich sie α-Amylosan nenne.

Auf der Suche nach den fehlenden 20% der eingebrachten α-Tetraamylose destillierte ich zuerst den Alkohol im gewöhnlichen Vakuum, dann die Hauptmenge des Formamides im Hochvakuum ab und gewann nun beim Fällen mit einer Alkohol-Äther-Mischung ein zuerst amorphes Produkt, welches aus heißem verdünnten Alkohol beim Erkalten rhombische, ein Molekül Wasser enthaltende Tafeln ausfallen ließ (Fig. 3), die vom α-Amylosan am augenscheinlichsten durch ihr Jod-Additionsprodukt unterscheidbar sind, da dieses den braunroten prismatischen Säulen der β-Polyamylosen gleicht (Fig. 4). Der von mir β-Amylosan genannte Körper zeigte wieder bei der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ sowohl in Wasser als auch in Formamid die Molekulargröße eines Disaccharid-Anhydrides. Die wechselseitige Umwandlung der α- in die β-Polyamylosen wurde auf verschiedene Weise schon früher erreicht[6]) und erscheint deshalb auch in meinem Falle nicht so überraschend.

Fällt man aber die in dem rohen Formamid gelöste α-Tetraamylose mit Alkohol aus, so kommt man in Analogie zu den hierin gefundenen höheren

---

[5]) G. Kornfeld, Wiener Monatshefte **36**, 878 [1915]; A. Brann, Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 794 [1918].

[6]) Vergl. H. Pringsheim in R. P. Walton, A Comprehensive Survey of Starch Chemistry. New York 1928, S. 39.

Molekulargewichtswerten zu einem α-Amylosan, welches bei der Molung in Wasser nicht entsprechend der C_6-Stufe, sondern der $2 \times C_6$-Stufe verteilt ist, jedoch bei gleicher spezifischer Drehung des α-Amylosans in Wasser von $+148^0$. Das gleichzeitig gewinnbare β-Amylosan verhielt sich jedoch normal.

Bei der Ausführung analoger Versuche mit β-Hexaamylose hat Herr Weidinger im Laboratorium des Herrn Hans Pringsheim gleichzeitig in fast quantitativer Ausbeute das β-Amylosan aufgefunden, welches mit dem aus der α-Tetraamylose in jeder Beziehung identisch ist.

Wie die früher beschriebenen Polyamylosen bilden die Amylosane mit organischen Lösungsmitteln, zum Beispiel Trichloräthylen in Wasser schwer lösliche Additionsverbindungen, mit deren Hilfe man sie bequem aus wäßrigen Lösungen abscheiden kann.

Zur weiteren Charakterisierung habe ich das Amylosan in sein Acetat umgewandelt, das ich aus Benzol umkrystallisierte. Wie beim Diamylose-Acetat[7]) erstarrte die ganze Lösung zu einem Krystallbrei von Nadeln. Das β-Amylosan-Acetat aus α-Tetraamylose und das aus β-Hexaamylose zeigte die erwartete Übereinstimmung in der Drehung.

Bei der Molekulargewichts-Bestimmung des α-Amylosan-Acetates in Eisessig fand ich die einem Hexosan-Acetat entsprechende Molekulargröße.

Ging ich jedoch von einem Amylosan aus rohem Formamid aus, das selbst in Wasser die dimere Stufe anzeigte, so fand ich zuerst einen der Di-Stufe entprechenden Verteilungszustand; nach und nach schritt jedoch die Dispergierung in dem Eisessig weiter fort, um nach vier Tagen den Molekülumfang eines Glukose-Anhydrid-Acetates zu erreichen, das dann weiter zwei Tage konstant blieb. Zur Kontrolle prüfte ich die Molekulargewichtsbestimmung von Diamylose-Acetat in der gleichen Apparatur im Eisessig nach, blieb hier jedoch bei der Di-Stufe stehen.

Besonders eigenartig sind die Beobachtungen, die ich beim Erhitzen der wäßrigen Lösungen meiner Amylosane machte. Ich beobachtete hierbei eine Drehungsänderung, welche bei dem α-Präparat schwerer als beim β-Produkt eintrat, so daß man sie im ersteren Falle am besten durch zweimaliges langsames Eindampfen auf dem Wasserbade unter Erneuerung des Wassers erreicht, während beim β-Amylosan schon mehrstündiges Erhitzen in der wäßrigen Lösung genügt. Schließlich blieb der Drehwert stehen, und man gewinnt aus den so erhaltenen Produkten durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schön krystallisierende Körper, die ich als α- und β-Isoamylosane bezeichne. In beiden Fällen ist der Drehungsrückgang beträchtlich: bei dem α-Produkt von $+150^0$ auf $+128^0$ und bei dem β-Körper von $+179^0$ auf 150^0. Die spezifische Drehung der rohen und der umkrystallisierten Präparate war identisch. Fig. 5 zeigt die Krystalle des α-, Fig. 6 die des β-Isoamylosans. Auffallenderweise kann man an ihnen trotz der stark abweichenden Drehung keinen Unterschied von der Krystallform der Amylosane wahrnehmen, doch kann eine endgültige Entscheidung hierüber erst eine Krystallmessung erbringen. Auch die Isoamylosane gaben wieder die charakteristischen Jod-und Brom-Additionsverbindungen der α- und β-Reihe.

Das α-Isoamylosan zeigte bei der Kryoskopie in Formamid die zu erwartende Größe, nämlich die der C_6-Stufe.

---

[7]) H. Pringsheim und A. Langhans, B. **45**, 2533 u. zw. 2543 [1912].

Bei der Molekulargewichtsbestimmung in Wasser ergab es sich jedoch, daß das α-Isoamylosan im Gegensatz zu dem α-Amylosan eine ausgesprochene Neigung zur Molekularaggregation aufweist. Bei gewöhnlicher Temperatur strebt der Verteilungszustand nach und nach in mehreren Tagen dem kolloiddispersen zu, in einer besonders interessanten Übereinstimmung zu dem Verhalten künstlich durch Hitzedesaggregation, durch Kochen der Acetate in chloroformiger Lösung mit Benzolsulfosäure oder Lösen in Acetamid oder Formamid abgebauter natürlicher komplexer Polysaccharide. Der Weg, der also in den experimentellen Studien von Pringsheim ausgehend von Lichenin[8]), vom Salep-Mannan[9]) von der Stärke[10]), dem Glykogen[11]) und dem Inulin[12]) abwärts beschritten wurde, hat mich hier zum ersten Male, ausgehend von den krystallisierten Isoamylosen aufwärts geführt. So gelang mir also anscheinend der Aufbau zweier komplexer künstlicher Polysaccharide, der Poly-isoamylosane. Dafür spricht, daß in konzentrierter wäßriger Lösung das α-Poly-Isoamylosan Gallertbildung zeigte. Dagegen spricht, wenigstens nach der bisherigen Auffassung, daß ich die kolloiden Produkte aus wäßrigem Alkohol in anscheinend denselben charakteristischen Krystallen der α- und β-Amylosane erhielt und aus ihnen die respektiven krystallinen Jod-Produkte gewinnen konnte.

Ferner teile ich noch zwei weitere Beobachtungen mit, auf die ich im Verlaufe meiner Untersuchungen stieß: ich fand, daß α-Amylosan, das in Formamid gelöst und sechs Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde, sich in einen Körper umwandelte, der aus wäßrigem Alkohol in sechsseitigen Tafeln krystallisierte und ein in besonders charakteristischen schwarz-grünen Prismen krystallisierendes Jod-Produkt gab, welches ich in Fig. 7 abbilde.

Dann beobachtete ich, daß auffallender Weise α-Tetramylose wie β-Hexaamylose und beide Amylosane in wäßrig-pyridinischer Lösung (7 : 3) dieselbe spezifische Drehung von $+133^0$ zeigten.

Versuchsteil.

Abbau von α-Tetraamylose-Acetat mit Benzolsulfosäure.

5 g α-Tetraamylose wurden mit 50 g Pyridin und 35 g Essigsäureanhydrid acetyliert und das Acetat aus Benzol umkrystallisiert.

Nun wurden 1.2 g des dargestellten Acetates in einer Schliffapparatur mit Rückflußkühler in 30 ccm reinstem Chloroform gelöst, dem zur Verminderung der Acetylabspaltung 2% Essigsäure-anhydrid zugesetzt worden waren. In diese Lösung wurden dann 0.06 g entwässerte Benzolsulfosäure eingetragen und 24 Stunden auf der elektrischen Heizplatte gekocht. Zur Neutralisation der Benzolsulfosäure wurde nun die Lösung zweimal mit dem

---

[8]) H. Pringsheim, W. Knoll und E. Kasten, B. **58**, 2135 [1925]; H. Pringsheim, O. Routala, A. **450**, 255 [1926].

[9]) H. Pringsheim, G. Liß, A. **460**, 32 [1928].

[10]) A. Steingroever, B. **62**, 1352 [1929].

[11]) H. Pringsheim, G. Will, B. **61**, 2011 [1928]; J. Reilly, H. Pringsheim und P. P. Donovan, B. **63**, 1093 [1930].

[12]) H. Pringsheim, J. Reilly, B. **61**, 2018 [1928]; H. Pringsheim, J. Reilly und P. P. Donovan, B. **62**, 2378 [1929].

gleichen Flüssigkeitsvolumen 2-proz. Sodalösung im Scheidetrichter geschüttelt, dann das Chloroform über Chlorkalzium getrocknet und schließlich abdestilliert. Es blieb eine glasige Masse zurück, die gepulvert und im Exsiccator getrocknet wurde.

0.8 g dieser Substanz wurden dann in bekannter Weise mit alkoholischem Kali verseift und das so erhaltene Produkt durch dreimaliges Umkrystallisieren völlig rein gewonnen.

Die nun folgende Bestimmung der Drehung und des Molekulargewichtes in Wasser ergibt die Identität dieser Substanz mit Diamylose.

$$\alpha_{[D]}^{20} = (5 \times 0.68^0) : (0.5 \times 0.0516^0) = +131^0 \text{ in Wasser,}$$

ein weiterer Wert $+130.5^0$.

Molekulargewichtsbestimmung in Wasser.

g Lösungsmittel	g Substanz	Depression	Molekulargewicht
15	0.0843	0.032^0	326 ber. 324
15	0.1097	0.050^0	272

Molekulargewichtsbestimmung in Acetamid und Formamid.

Ich ging von mehrfach umkrystallisiertem und sorgfältig von einander getrennten Polyamylosen aus, wobei ich die gelungene Trennung des Dextrins α vom Dextrin β mit Hilfe der Jodprodukte kontrollierte.

Die α-Tetraamylose zeigte in Wasser die Drehung

$$\alpha_{[D]}^{20} = (5 \times 0.76^0) : (0.5 \times 0.0546^0) = +139^0$$

und die β-Hexaamylose

$$\alpha_{[D]}^{20} = (5 \times 0.78^0) : (0.5 \times 0.0503^0) = +155^0.$$

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden in geschlossenen Apparaten mit elektrischen Innenrühren ausgeführt, wobei der das Thermometer tragende Gummistopfen vorher mit Hilfe von Phosphorpentoxyd getrocknet und durch Bestreichen mit Pizein abgedichtet worden war. Die Dichtheit meiner Apparaturen ist vielfach gegenüber Eisessig und Formamid geprüft worden.

Das Acetamid wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und zeigte nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von $+80^0$. Zur Reinigung des rohen Formamides titrierte ich zuerst mit $n/_{10}$-Natronlauge gegen Phenolphthalein, berechnete danach die zur Neutralisation entsprechende Menge kalzinierter Soda und schüttelte mit einem kleinen Überschuß kurze Zeit durch, worauf die Reaktion schwach alkalisch war. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde bei 0.8 mm destilliert. Der Vorlauf bis zu 80^0 betrug ca. 20%, die Hauptmenge ging dann ohne Nachlauf zwischen 84^0 und und 86^0 aber unter Abscheidung von Natriumformiat im Kolben über. Zur Entfernung der schwach sauren Reaktion des Destillates schüttelte ich mit wenig kohlensaurem Kalk und destillierte wieder. Der Vorlauf war gering, die Hauptfraktion von 84^0—86^0 zeigte einen Schmelzpunkt von $+0.5^0$. Nach noch zweimaliger Destillation erreichte ich einen Schmelzpunkt von $+1.8$ bis $+2^0$. Wenn zum Schluß sämtliche Vorläufe wieder so behandelt werden, so erhält man 70% Ausbeute.

Molekulargewichtsbestimmungen in Acetamid und Formamid.

Bei der Kryoskopie war die Außenbadtemperatur bei Acetamid $+75^0$, die bei Formamid -7^0. Ich achtete auf die Anstiegszeit des Thermometers im reinen Lösungsmittel und in der Lösung, auf möglichst gleichartige Unter-

kühlung und möglichst geringe Streuung, wofür ich ein Beispiel anführe. Beim Acetamid ist es von Wichtigkeit, daß das Auftaubad eine Temperatur von $+90^0$ und nicht höher hat. Beim Formamid stellte ich das Kühlbad in einen Filterstutzen, um durch den äußeren Luftmantel eine konstante Kühltemperatur zu erreichen.

Substanz	Lösungsmittel	g Lösungsmittel	g Subst.	Depression	Molgewicht
1) α-Tetraamylose	Acetamid	19.60	0.2059	0.253^0	150 ber. 162
			ein weiterer Wert		147
	Formamid	17.22	0.1321	0.139^0	212
			weitere Werte		207
					168
2) α-Isoamylosan	Formamid	17.20	0.1351	0.168^0	180

Nachstehend gebe ich von einer kryoskopischen Bestimmung in Formamid die Einzelheiten an:

α-Tetraamylose in Formamid.

Badtemperatur -7^0	-7^0
Dauer des Anstieges 90″	90″
Ablesung 5.501^0—5.503^0 (5-mal) Mittel 5.502^0	5.362^0—5.363^0 (3-mal) Mittel 5.363^0
Streuung $+0.001$—0.002^0	$+0.001^0$
Unterkühlung 5.20^0—5.32^0	5.10^0—5.20^0
Depression	0.139^0
Molekulargewicht	212 ber. 162

Gewinnung von α- und β-Amylosan aus α-Tetraamylose.

Zur Darstellung beider Amylosane aus α-Tetraamylose werden 3 g — höchstens 4 g — in 150 ccm Formamid vom Schmelzpunkt $+1.8^0$ in der Kälte unter Umschütteln innerhalb einer halben Stunde gelöst, die Lösung dann bei Zimmertemperatur über Nacht stehengelassen und zur Fällung des α-Amylosans mit ca. 400 ccm absolutem Alkohol versetzt. Hierbei fällt ein feinkrystallinischer Niederschlag, den man nach drei Stunden am besten durch Zentrifugieren abtrennt, mit Alkohol auf eine Nutsche spült und hier zur Entfernung des Formamides gründlich mit Alkohol wäscht. Die so vorgereinigte Substanz wurde mit ca. 10 ccm Alkohol überschichtet, dieser zum Sieden gebracht und bis zur Lösung tropfenweise Wasser zugegeben. Beim Erkalten scheidet sich die Substanz bald krystallinisch aus. Die Krystallisation ist nach eintägigem Stehen im Eisschrank vollendet und liefert eine Ausbeute von 80% der α-Tetraamylose.

α-Amylosan.

Das α-Amylosan hält auch beim Trocknen über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur ca. 1 Mol Wasser hartnäckig fest und zeigt in diesem Zustande folgende elementare Zusammensetzung:

5.370 mg Subst.: 8.095 mg CO_2, 3.05 mg H_2O = 41.1% C, 6.35% H.
Berechnet: $(C_6H_{10}O_5).H_2O$ = 40% C, 6.67% H.

Bei 78^0 über Phosphorpentoxyd verliert die Substanz im Hochvakuum den Rest des Wassers und gab auf $(C_6H_{10}O_5)$ stimmende Werte.

4.334 mg Subst.: 7.020 mg CO_2, 2.47 mg H_2O = 44.17% C, 6.38% H.
Berechnet: $(C_6H_{10}O_5)$ = 44.45% C, 6.22% H.

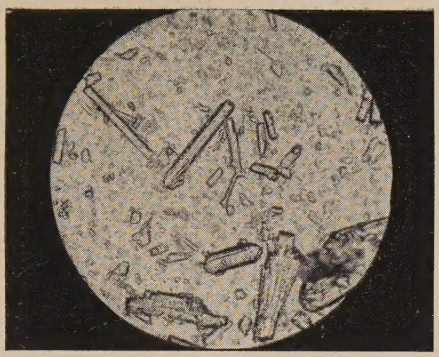

Fig. 1. α-Amylosan.

Fig. 2. Jodprodukt des α-Amylosans (metallglänzende grüne Nadeln).

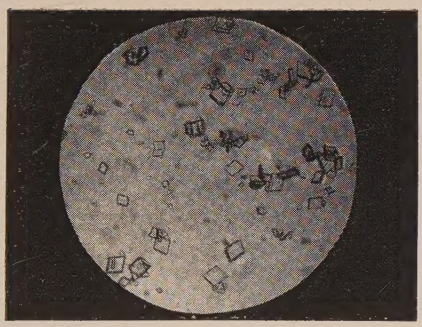

Fig. 3. β-Amylosan aus α-Tetraamylose.

Fig. 4. Jodprodukt des β-Amylosans (braunrote Prismen).

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533911_0158

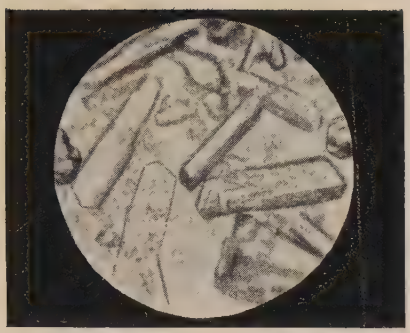

Fig. 5. α-Iso-amylosan.

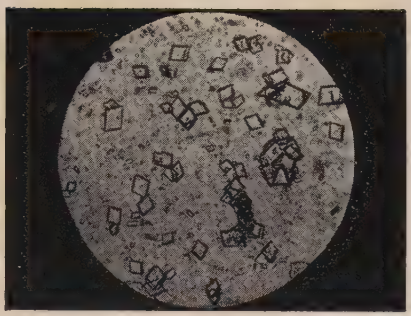

Fig. 6. β-Iso-amylosan.

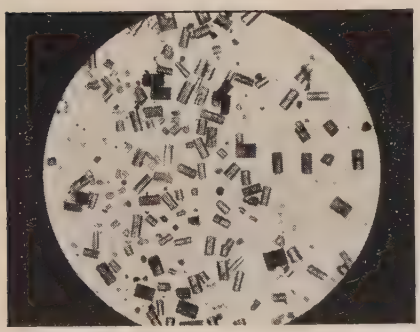

Fig. 7. Jodprodukt des umgewandelten α-Amylosans (schwarzgrüne Prismen).

a) krystallisiert

$\alpha_{[D]}^{20} = (5 \times 0.56^0) : (0.5 \times 0.0374^0) = +149^0$ in Wasser,
ein weiterer Wert $+144.8^0$,

b) nicht krystallisiert

$\alpha_{[D]}^{20} = (5 \times 0.74^0) : (0.5 \times 0.0504^0) = +146.8^0$ in Wasser.

β-Amylosan aus α-Tetraamylose.

Um das β-Amylosan aus dem Rückstand zu gewinnen, destillierte ich zuerst den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum, dann die Hauptmenge des Formamides bei einer Badtemperatur von $+90^0$ im Hochvakuum ab, fällte wieder mit Alkohol, verstärkte die Fällung mit Äther und gewann das β-Amylosan in der vorher beschriebenen Weise krystallinisch.

Das Präparat fällt nach dem Trocknen im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur mit einem Mol Wasser an.

4.978 mg Subst.: 7.390 mg CO_2, 3.07 mg H_2O = 40.5 % C, 6.9 % H.

Auch dieses Präparat verliert bei 78^0 über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum sein Krystallwasser.

4.410 mg Subst.: 7.160 mg CO_2, 2.43 mg H_2O = 44.3 % C, 6.17 % H.

$\alpha_{[D]}^{20} = (5 \times 0.87^0) : (0.5 \times 0.0504^0) = +173^0$ in Wasser,
weitere Werte $+174^0$,
$+173^0$.

α- und β-Amylosan-Acetate aus α-Tetraamylose.

Ich acetylierte mit der üblichen Pyridin-Essigsäureanhydrid-Mischung und analysierte die aus Benzol umkrystallisierten Präparate.

α-Triacetyl-Amylosan.

4.461 mg Subst.: 8.110 mg CO_2, 2.28 mg H_2O = 49.58 % C, 5.75 % H.
Berechnet für $(C_6H_7O_5)(COCH_3)_3$ = 50.0 % C, 5.55 % H.

$\alpha_{[D]}^{20} = (5 \times 0.59^0) : (0.5 \times 0.0491^0) = +120^0$ in Chloroform,
weitere Werte $+122^0$,
$+124^0$.

Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig.

g Lösungsmittel	g Substanz	De-pression	Mol-Gewicht
15.58	0.0419	0.041^0	256 ber. 288
			307
		weitere Werte	286
			298

β-Triacetyl-Amylosan.

5.010 mg Subst.: 9.130 mg CO_2, 2.55 mg H_2O = 49.7 % C, 5.7 % H.

$\alpha_{[D]}^{20} = (5 \times 0.68^0) : (0.5 \times 0.0521^0) = +130.5^0$ in Chloroform,
ein weiterer Wert $+132.5^0$.

Gewinnung der Isoamylosane.

α-Isoamylosan.

Zur Darstellung des α-Isoamylosans wurde eine 1.363 %ige Lösung von α-Amylosan auf dem Wasserbade mehrfach wie beschrieben eingedampft und das Präparat aus Alkohol unter Wasserzusatz umkrystallisiert.

Die Substanz hält nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol Wasser fest.

4.834 mg Subst.: 7.190 mg CO_2, 2.95 mg H_2O = 40.85 % C, 6.90 % H.

Das Präparat verliert beim Trocknen über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum bei 78° sein Krystallwasser.

4.809 mg Subst.: 7.775 mg CO_2, 2.77 mg H_2O = 44.1 % C, 6.45 % H.

a) krystallisiert

$\alpha_{[D]}^{20} = (5 \times 0.62^0) : (0.5 \times 0.0467^0) = +133^0$ in Wasser,
weitere Werte $+132^0$,
$+132^0$.

b) nicht krystallisiert

$\alpha_{[D]}^{20} = (5 \times 0.56^0) : (0.5 \times 0.0444^0) = +126^0$ in Wasser,
ein weiterer Wert $+127^0$,

c) $\alpha_{[D]}^{20} = (5 \times 0.60^0) : (0.5 \times 0.0467^0) = +128.5^0$ in Wasser-Alkohol 1:1,
ein weiterer Wert $+125^0$.

β-Isoamylosan aus α-Tetraamylos.

Zur Umlagerung genügte wie bereits gesagt das mehrstündige Erhitzen auf dem Wasserbade. Nach dem Abdampfen wurde wieder aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Das Präparat hält noch nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol Wasser fest.

4.973 mg Sbst.: 7.180 mg CO_2, 3.19 mg H_2O = 39.4 % C, 7.18 % H.

Das Präparat verliert bei 78° im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd sein Krystallwasser.

4.529 mg Subst.: 7.415 mg CO_2, 2.60 mg H_2O = 44.65 % C, 6.42 % H.

a) krystallisiert

$\alpha_{[D]}^{20} = (5 \times 0.75^0) : (0.5 \times 0.0498^0) = +151^0$ in Wasser,
ein weiterer Wert $+150^0$,

b) nicht krystallisiert

$\alpha_{[D]}^{20} = (5 \times 0.33^0) : (0.5 \times 0.0220^0) = +150^0$ in Wasser,
ein weiterer Wert $+150^0$,

c) $\alpha_{[D]}^{20} = (5 \times 0.66^0) : (0.5 \times 0.0444^0) = +148.5^0$ in Alkohol-Wasser 1:1,
ein weiterer Wert $+148.5^0$.

Molekulargewichtsbestimmung der Amylosane in Wasser.

Substanz	g Lösungsmittel	g Substanz	De-pression	Mol-Gewicht
1) α-Amylosan				
a) aus reinem Formamid	14.40	0.0683	0.052°	169 ber. 162
			weitere Werte	190
				187
b) aus rohem Formamid	14.92	0.1004	0.038°	329 ber. 324
			weitere Werte	310
				341
2) β-Amylosan aus Tetraamylose	14.86	0.0581	0.023°	316
3) α-Isoamylosan	14.92	0.0558	0.022°	zuerst 316
			nach 3 Tagen 0.006°	1150

Drehungsbestimmung der Polyamylosen und der Amylosane in in wäßrigem Pyridin (7 : 3).

1) α-Tetraamylose ..... $\alpha_{[D]}^{20} = (5 \times 0.64^0) : (0.5 \times 0.0490^0) = +131^0$,
2) β-Hexaamylose ..... $\alpha_{[D]}^{20} = (5 \times 0.69^0) : (0.5 \times 0.0525^0) = +131.5^0$,
3) α-Amylosan ..... $\alpha_{[D]}^{20} = (5 \times 0.67^0) : (0.5 \times 0.0504^0) = +133^0$,
ein weiterer Wert $+133^0$,
4) β-Amylosan ..... $\alpha_{[D]}^{20} = (5 \times 0.63^0) : (0.5 \times 0.0479^0) = +131.5^0$,
5) α-Isoamylosan ..... $\alpha_{[D]}^{20} = (5 \times 0.67^0) : (0.5 \times 0.0494^0) = +135^0$,
ein weiterer Wert $+132^0$.

Herrn Prof. Dr. Hans Pringsheim, unter dessen Leitung ich meine Doktorarbeit ausführte, spreche ich für die wertvollen Beratungen, die mir die Überwindung vieler Schwierigkeiten in der Arbeit ermöglichte, meinen innigsten Dank aus.

Lebenslauf.

Ich bin am 27. April 1906 in Jaslo geboren.

Meine gesamte Schulbildung bis zum Beginn meines Hochschulstudiums erhielt ich in Wien. Nach Absolvierung der fünfstufigen Volksschule besuchte ich das Staatsgymnasium II. in Wien, wo ich auch im Juli 1926 meine Reifeprüfung ablegte.

Anschließend begann ich mein Chemiestudium an der Friedrich Wilhelm-Universität zu Berlin und führte es auch hier ohne Unterbrechung zu Ende.

Das anorganische Praktikum erledigte ich unter Prof. Dr. A. Binz im chemischen Institut der landwirtschaftlichen Hochschule, das organische im Laboratorium Prof. Dr. A. Rosenheim, wo ich auch im Wintersemester 1928/29 mein zweites Verbandsexamen ablegte.

Unter Leitung von Prof. Dr. Hans Pringsheim begann ich dann im Sommersemester 1929 meine Doktorarbeit mit Untersuchungen über die krystallisierten Polyamylosen und schloß die Arbeit im August 1930 ab.

Buchdruckerei A. W. Schade G. m. b. H., Berlin N 65, Schulzendorfer Str. 26.